

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g, 53/02

C 08 g, 39/00

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.:

39 b5, 53/02

39 b5, 39/00

Behörden Eigentum

(10)

(11)

## Offenlegungsschrift 1905 677

(21)

Aktenzeichen: P 19 05 677.0

(22)

Anmeldetag: 5. Februar 1969

(43)

Offenlegungstag: 9. Oktober 1969

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 26. März 1968

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 716089

(54)

Bezeichnung: Verfahren zum Kristallisieren von Polyestern

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Snia Viscosa Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa S. p. A.,  
Mailand (Italien)Vertreter: Wuesthoff, Dr.-Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.; von Pechmann, Dr. E.;  
Behrens, Dr.-Ing. D.; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Balint, Laszlo Joseph, Chester, Va.; Abos, Ramon Luis, Wayne, Mich.;  
Snider, Orvil Edward, Petersburg, Va. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DR. ING. F. WUESTHOFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. E. V. PECHMANN  
DR. ING. D. BEHRENS  
PATENTANWÄLTE

1905677  
8 MÜNCHEN 90  
SCHWEIGERSTRASSE 2  
TELEFON 220631  
TELEGRAMMADRESSE:  
PROTEKT PATENT MÜNCHEN

1A-35 812

B e s c h r e i b u n g  
zu der Patentanmeldung

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI  
Viscosa S.p.A.  
Via Montebello, 18 - Mailand / Italien

betreffend

Verfahren zum Kristallisieren von Polyestern

Die Herstellung kristallisierter Polyester in feinteiliger Form, z.B. als Granulat, umfaßte bisher umfangreiche und komplizierte Wirbelschicht- oder Fließbettverfahren, die große Investitionen und hohe Kosten der Betriebsführung erforderten. Als besonders nachteilig erwiesen sich dabei die relativ umfangreichen Kristallisationszyklen<sup>die</sup> zu langen Kristallisationszeiten und damit zu einer nachteiligen Einwirkung von Sauerstoff führten.

Ein Polyestergranulat muß bei einer Temperatur unterhalb derjenigen, bei der das Material klebrig wird, kristallisiert werden, um ein Zusammenfließen des Granulats zu einer festen und kaum noch verarbeitbaren Masse zu verhindern. Es sind die verschiedensten Verfahren zum Kristallisieren von Polyestergranulaten bekannt. Nach einem chargenweisen Verfahren (USA-Patentschrift 3 104 011) wird für die Kristallisation in ein-

909841/1636

- 2 -

zelnen Chargen ein Medium wie Dampf, Toluol oder Wasser bei Temperaturen über 100°C angewandt. Die Erweichungstemperatur des kristallisierten Polyesters liegt zwar erst bei 240 bis 250°C, er kann jedoch bereits vor der Kristallisation, bei Temperaturen über etwa 70°C, klebrig werden.

Obgleich die bekannten Verfahren bereits gewisse Verbesserungen brachten, weisen sie noch verschiedene unerwünschte Beschränkungen auf. Durch die sehr langen Kristallisationszeiten beim chargenweisen Verfahren wird die großtechnische Herstellung von Polyestern sehr unwirtschaftlich, insbesondere wenn sie für Zwecke verwendet werden sollen, wo das Polymere nur einen sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen darf. Dabei werden oft umfangreiche Maßnahmen für längeres Erhitzen des Polyestergranulats auf die gewünschte Temperatur erforderlich. Werden die Verfahrensbedingungen nicht streng genug eingehalten, so kommt es manchmal zu einem Verkleben der Pellets zu einer kaum mehr zu verarbeitenden Masse.

Soweit kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von trockenem Polyestergranulat bekannt geworden sind, benötigen sie im allgemeinen sehr große Anlagen, denn es sind Kristallisationszeiten von üblicherweise mehr als zwei Stunden erforderlich. Es wurde bisher nicht erkannt, daß man überraschende Resultate erhält, wenn man Polyester nach dem Strangpressen kurz mit einem Abschreckmedium behandelt, so daß von der Oberfläche des Granulats nur so viel Wärme abgeführt wird, als zur Erleichterung des Schneidens in rechteckige oder "kissenartige" Stückchen nötig ist.

Eine weitere Verbesserung zur Herstellung von Polyestern liegt in einer Polymerisation im festen Zustand (britische Patentschrift 1 004 462), wobei die Feststoffpolymerisation

dadurch erreicht wird, daß das Polyestergranulat zu einem feinen Pulver zermahlen wird, welches dann in einem Reaktor, nachdem es im Vakuum von Sauerstoff befreit wurde, in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators erhitzt wird, wobei der Druck so weit verringert ist, daß man das gewünschte Molekulargewicht erhält. Ein wesentliches Problem in wirtschaftlicher Hinsicht stellt aber dabei die Mahlstufe dar, da es schwierig ist, eine gleichmäßige Teilchengröße zu erreichen. Die große Oberfläche in pulverförmigen gemahlenen Polyestern bietet der Oxydation eine wesentlich größere Angriffsfläche, was zu verschieden<sup>en</sup> nachteiligen Beeinflussungen des Polymerisats führt, wenn dieses versponnen oder auf Chemiefasern verarbeitet werden soll. Diese Nachteile erschweren besonders die Herstellung von Spinnmischungen, wenn es sich um vermischte Polymere handelt. Wie bei den anderen oben erwähnten Verfahren werden übliche Abschreckzeiten und Temperaturen angewandt, wobei das Polyestergranulat tief genug abgekühlt wird, um ein Mahlen zu ermöglichen.

Bei der Herstellung von hochmolekularen Polyestern für technische Zwecke treten infolge der hohen Schmelzviskosität mechanische Schwierigkeiten beim Fördern, Abstreifen und Reinigen auf. Die hohe Schmelzviskosität tritt dann auf, wenn der geschmolzene Polyester längere Zeit auf höherer Temperatur verbleibt. Es kommt dann zu einem Abbau und damit zu schlechteren Spinneneigenschaften, die sich in einer Zunahme der Fadenfehler, wie Fadenbruch u.dgl., äußert. Dies beruht auf einer Oxydation bzw. ganz allgemein einem Abbau des Polymeren.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet nun die Herstellung von Polyestern, die dann durch einfache Verfahren, welche die obigen Schwierigkeiten nicht aufweisen, zu Formkörpern mit verbesserten Eigenschaften verarbeitet werden können.

Bei dem erfindungsgemäßen, kontinuierlich arbeitendem Verfahren werden Polyester, bei denen die Kristallisationstemperatur mindestens  $50^{\circ}\text{C}$  über der Glasumwandlungstemperatur liegt, dadurch hergestellt, daß man eine Polyesterschmelze mit einer Flüssigkeit (z.B. Wasser) so lange in Berührung bringt, daß die Umwandlung des Polyesterextrudats zu einem Granulat oder zu Formteilchen, wie Pellets, erleichtert wird. Diese werden dann schnell von der als Abschreckmedium dienenden Flüssigkeit getrennt, bevor sich die Temperatur der Teilchen durch und durch ausgeglichen hat, so daß in den Pellets möglichst viel Wärme zurückbleibt, was zu einer wesentlichen Verringerung der Verweilzeit in der Kristallisationskammer führt, welche die Teilchen passieren, bevor die Polymerisation in festem Zustand und/oder in einem Trockenturm stattfindet. Die Gesamtzeit für Abschrecken, Granulieren, Entwässern und Überführen des Polyestergranulats in die Kristallisationskammer, in der sie eine Wirbelschicht bilden, beträgt weniger als 6 Sekunden. Die Kristallisation erfolgt dann in wenigen Minuten in der Wirbelschicht und das Granulat bzw. die Pellets gelangen aus der Kammer direkt in einen Trocken- oder Polymerisationsturm, wo eine Polymerisation in festem Zustand stattfindet, ggf. unter Einwirkung eines im Gegenstrom fließenden Gases. Das Gas ist auf etwa  $180$  bis  $210^{\circ}\text{C}$  erwärmt und wirkt mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa  $15$  bis  $60$  cm/sec ( $0,5$  bis  $2$  ft/sec) so lange auf die Körperchen ein, daß das angestrebte Molekulargewicht erreicht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt eine schnelle Kristallisation, Trocknung und Polymerisation in festem Zustand zwecks Herstellung eines Materials, welches sich in erster Linie zur Verarbeitung von Chemiefasern eignet. Der erste Schritt besteht im Extrudieren des Polymers durch eine

Mehrfachdüse, d.h. eine Platte mit vielen Öffnungen; die austretenden Stränge werden dann mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht, d.h. abgeschreckt, die eine Temperatur von 30 bis 70°C und eine Wärmekapazität von mindestens 0,6 cal/g/°C besitzt. Die Berührungszeit liegt bei etwa 0,01 bis 3 sec und reicht nur aus zum Abschrecken bzw. Verfestigen einer Oberflächenschicht, die das Teilen der Stränge in einzelne Stückchen oder Pellets erleichtert. Diese Pellets werden umgehend von der Flüssigkeit getrennt und gelangen in eine Wirbelschicht, in der sie auf etwa 130 bis 190°C, vorzugsweise 140 bis 180°C, gehalten werden. In dieser Wirbelschicht verbleiben die Teilchen etwa 2 min in Berührung mit einem heißen Trägergas, welches eine Strömungsgeschwindigkeit von zumindest 68 cm/sec besitzt. Wenn das Granulat kristallisiert, wird es aus der Wirbelschicht ausgetragen und gelangt in einen Behälter zur Trocknung und Polymerisation im festen Zustand. Die Temperatur in dem Behälter wird auf etwa 160 bis 210°C gehalten, indem ein Heizgas durch das Granulat geleitet wird, bis der gewünschte Feuchtigkeitsgehalt und das angestrebte Molekulargewicht des Polymerisats erreicht ist. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ist in Bezug auf den leeren Behälter, noch vor Zugabe des Polymeren, berechnet.

Die Wirbelschicht aus Polyestergranulat in Heizgas wird in einem stehenden Reaktionsgefäß mit Zu- und Ableitung für Feststoff und Gase aufgebaut. Als Trägergas zur Zufuhr der Polymerteilchen wird Luft bevorzugt; sie werden damit in das Reaktionsgefäß und in das umlaufende Heizgas eingeführt. Wenn das kontinuierliche Verfahren in Gang gebracht ist, wird laufend ankommendes Polyestergranulat mit bereits in der Wirbelschicht vorhandenem Granulat vermischt. Das Reaktionsgefäß enthält nicht mehr als 20 Gew.-% nicht-kristallisiertes Polyestergranulat, wobei die restlichen 80 % bereits eine Kristal-

linität von zumindest 50 % (bestimmt durch Dichtemessungen) aufweisen. Es ist wesentlich, daß diese Bedingungen streng eingehalten werden. Ist eine größere Menge an nicht-kristallisiertem Material vorhanden oder besitzt der restliche Anteil eine Kristallinität unter 50 % oder befindet sich die Wirbelschicht nicht in ausreichend fluidisiertem Zustand oder vermischt sich die Zone, in der das nicht-kristallisierte Material zugeführt wird, nicht genügend mit der Zone, in der das Kristallisieren erfolgen soll, so verkleben die Pellets untereinander zu einer untrennbaren Masse, die sowohl die Ableitungen in der Kristallisationszone als auch die Trockenkolonne verstopft. Das Zusammenkleben des Granulats führt also zu schweren Betriebsstörungen.

Die dem erfindungsgemäßen Verfahren zu unterziehenden Polyester sind im wesentlichen lineare faserbildende Polyester mit einer wiederkehrenden cyclischen Einheit in der Kettenachse, die in einem Lösungsmittelgemisch von Phenol und Tetrachloräthan im Mischungsverhältnis 60:40 eine Intrinsikviskosität von etwa 0,5 bis 1,3 aufweisen. Die Intrinsikviskosität wird in dl/g bei 25°C an einer 0,5 %igen Lösung des Polymers im Lösungsmittelgemisch bestimmt. Bevorzugt als Polyester ist Polyäthylenterephthalat. Man kann natürlich auch andere Polyester anwenden, bevorzugt werden jedoch solche, in denen eine Komponente der wiederkehrenden Einheit in der Kettenachse sich von der Terephthalsäure, der Diphenylmethan-p,p'-dicarbonsäure, der Diphenyl-p-p'-dicarbonsäure oder der Diphenyläthan-p,p'-dicarbonsäure oder aber von Naphthalindicarbonsäuren, wie der Naphthalin-2,6- und der Naphthalin-2,7-dicarbonsäure ableitet.

Verschiedene aliphatische Glykole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und die trans- und cis-Isomeren von 1,4-Cyclohexandimethanol können mit den angegebenen Dicarbonsäuren umgesetzt werden. Blockcopolymere und statistisch verteilte Copolymere

können ebenfalls verwendet werden; handelt es sich jedoch um ein statistisch verteiltes, nicht isomorphes Copolymerisat, dann dürfen nicht mehr als 30 % des zweiten hochmolekularen Stoffes vorhanden sein, weil sonst die Kristallinität und der Erweichungspunkt so stark absinken, daß das Material nicht mehr in der gewünschten Weise verwendet werden kann.

Die Erfindung wird nun anhand der Figuren näher erläutert.

Fig. 1 ist ein Fließschema zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 ist ein Diagramm, in welchem die Verweilzeit in Minuten, in der das Polyestergranulat mit dem Abschreckmedium in Berührung bleibt, gegen die Temperatur des Granulats aufgetragen ist. Es sind Kurven gleicher Kristallinität gezeigt.

Fig. 3 ist ein Diagramm, in welchem die stündliche Zunahme des Molekulargewichts des Polyesters gegen die Temperatur bei der Polymerisation in der Masse in festem Zustand aufgetragen ist.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Fig. 1 wird eine Schmelze von Polyester aus dem Behälter 1 über eine Förderleitung mit Hilfe einer (nicht gezeigten) Schneckenpumpe einer Polymerpumpe 2 zugeführt und gelangt über die Leitung 3 in einen Granulator 4, der in Wasser arbeitet und übliche Konstruktionen aufweisen kann. Unter dem Arbeitsdruck der Pumpe 2 mit etwa 70 bis 210 kg/cm<sup>2</sup> gelangt die Schmelze durch die Schmelzspinnndüse 5 mit einer Anzahl von Düsen eines Durchmessers von etwa 2,54 bis 3,8 mm; übliche Spinnndüsen haben etwa 270 Düsen. Es kann dabei etwa eine Schmelzmasse von 0,9 bis 1,8 t/h verarbeitet werden. Die Düsen sind in regelmäßigem Abstand auf einer etwa 100 mm-Düsen-



platte angeordnet. Der aus der Schmelzdüsenplatte austretende Strang wird mit einem Messer, welches an der Düsenplatte angeordnet ist/ <sup>und</sup> mit Hilfe des Motors 4a/ <sup>betrieben</sup> wird, zu kleinen Körpern oder Pellets geschnitten. Unter der Düsenplatte befindet sich in dem Gehäuse des Granulators 4 eine Kammer 15a.

Um das Schneiden der Polymerstränge zu Pellets oder einem Granulat zu erleichtern, wird das Abschreckmedium, z.B. Wasser, in die Kammer 15a eingeführt, um das austretende Polymer zu verfestigen. Wasser besitzt eine spezifische Wärme von etwa 1 cal und wird in einer Menge von ungefähr 380 l/min mit einer Geschwindigkeit von mindestens 0,75 m/sec axial auf die Spinnplatte 5 gerichtet und zwar mit Hilfe der Umlaufpumpe 35. Vor Eintritt in die Kammer 15a wird die Wassertemperatur mit Hilfe des Wärmeaustauschers 34 auf etwa 42°C eingestellt. Der Wasserstrom verläßt die Kammer 15a mit einer Temperatur von etwa 55°C zusammen mit dem Granulat über die Leitung 7. Da der Temperaturanstieg größer ist als die Wärmeabgabe aus dem Polyestergranulat, wird vermutlich der erwärmten Düsenplatte Wärme entzogen.

Die Verfahrensbedingungen, nämlich der Druck und die Strömungs- sowie die Schneidgeschwindigkeit, werden so eingestellt, daß man Pellets von etwa 1,25 bis 3,8 mm (0,06 bis 0,15 inch) erhält, deren Länge nicht größer ist als das 1,5-fache des Durchmessers und nicht kleiner als das 0,6-fache des Durchmessers. Mit anderen Worten wird ein Granulat bevorzugt, von dem 80 %, vorzugsweise etwa 90 %, größer als 2,3 mm sind (US Siebsatz Nr. 8). Ist die Wassertemperatur höher als 70°C, <sup>für</sup> so hat das Granulat die Tendenz, Klumpen zu bilden, so daß es /die weiteren Verarbeitungsstufen in nicht einheitlicher Korngröße vorliegt. Darüberhinaus beobachtet man bei zu hohen Temperaturen die Ausbildung von Schwänzen oder ähnlichen Fortsätzen an dem Granulat, was ebenfalls zu unzulänglichen Fertig-

produkten führt. Liegt andererseits die Einlaßtemperatur des Wassers unter  $30^{\circ}\text{C}$ , so besteht die Gefahr, daß das Polymer in der Spinnplatte einfriert und die Düsen verengt, so daß man zu dünne Stückchen erhält, wenn nicht überhaupt die Düsen verstopft werden. Es ist daher besonders wichtig, die Temperatur des Polymers, mit der es die Spinnplatte 5 verläßt, so nahe wie möglich am Verfestigungspunkt zu halten, da dies zu einer höheren Festigkeit des austretenden Polymers und einem besseren und gleichmäßigeren Schnitt der Trennvorrichtung führt. Schließlich wird die Schnittleistung weiter beeinflusst durch den Strangdurchmesser des Polymeren, der sich aus der Düsenweite, der Viskosität und der Polymertemperatur ergibt. Nach dem Schmelzspinnen und Schneiden der Pellets gelangen diese von dem Granulator 4 zum Trockner 9. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers in Kammer 15a beträgt im Bereich der Düsenplatte mehr als 0,75 m/sec.

Die Polymerschmelze kann auch von der Förderpumpe 2 über Leitung 43 einer Strangpresse zugeführt werden, so daß man beim Austritt aus dem Mundstück 44 eine Anzahl Bänder erhält, welche kurz durch das Bad 63 wandern und schließlich zwischen dem unteren und oberen Gefäße 54 und 56 dem Granulator 62 zugeführt werden, wobei die Gefäße mit Warmluft zur Entfernung der Oberflächenfeuchtigkeit der Bänder arbeiten. Die in den Granulator 62 eintretenden Bänder werden nun in Pellets mit einem Durchmesser von etwa 1,25 bis 3,8 mm (0,06 bis 0,15 inch) und einer Länge von 2 bis 5 mm (0,08 bis 0,20 inch) zerschnitten, die über Leitung 53 in den Trockner 9 gelangen. Kühlwasser wird über den Hahn 49 und den Wärmeaustauscher 52 durch das Bad 63 und von dort über den Überlauf 48 und die Leitung 53 in den Trockner geleitet.

Wenn es sich bei dem Trockner 9 um eine zentrifugenartige Trockenvorrichtung handelt, wird das Wasser bei 11 am Boden der Zentrifuge abgeführt. Dadurch erreicht man eine Trennung des Granulats von der Flüssigkeit mit Hilfe eines Rührers, der von einem Motor 10 angetrieben wird. Das Granulat verläßt den Trockner über Austragleitung 12 und gelangt in die Wirbelschicht 15, in die es bei 14 im oberen Drittel des Turms 16 eintritt. Über die Gasleitung 13 wird bei 14 ein Gasstrom in den Turm eingeblasen, der dazu dient, die Überführung des Granulats aus dem Trockner in die Wirbelschicht zu erleichtern. Ist nun das Granulat in den Turm 16 eingebracht, wird es vom Heizgas erfaßt und von diesem in Form einer Wirbelschicht oder eines Fließbettes 15 durch den Turm befördert. Das Heizgas wird über die Staukammer 25 zugeführt und verläßt den Turm über die Rücklaufleitung 23. Unter dem Einfluß des Heizgases strömt das Granulat in fluidisiertem Zustand im inneren Teil des Turms aufwärts und an den äußeren Seiten des Turms abwärts. Nach mehrmaligem Umlauf ist dann ein Teil des Granulats kristallisiert. Die Kristalle sinken durch die zentrale Austragleitung 6 ab und werden über die rotierende Austragsvorrichtung 36 abgeführt. Während einer bestimmten Verweilzeit verbleibt also das Granulat mit den bereits kristallisierten Anteilen im Turm 16, in dem sie so lange gemeinsam umlaufen, bis ein Teil des Materials über das Mittelrohr der Kolonne ausgetragen ist.

Das für die Fluidisierung des Granulats in der Wirbelschicht 15 verwendete Gas soll einen Taupunkt unter 15°C besitzen. Ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt des Gases beschleunigt die Kristallisation. Bevorzugt wird inertes Gas, wie Stickstoff oder Kohlendioxid.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, läuft das Gas in einem geschlossenen System um. Wenn erforderlich, kann Frischgas zur Ergänzung über das Ventil 27 eingeleitet werden. Von dort gelangt es über die Trockner 28, 29 in ein Gasgebläse 30, mit dessen Hilfe das trockene Gas durch die Wärmeaustauscher 31, 32 und schließlich als Heißgas durch ein Kerzenfilter 26, das bei einer Porosität von etwa 1 bis 2  $\mu$  eine Stärke von zumindest 12,7 mm hat, geführt wird. Das filtrierte Heißgas gelangt über 37 und/oder das Ventil 33 in den Turm 16 und baut dort die Wirbelschicht 15 auf. Rücklaufgas wird erst nach Durchströmen des Filters 38 eingeführt. Ein Teil des Heizgases kann in einem Nebenstrom um den Turm 16 geführt werden und hat die weiter unten beschriebenen Aufgaben zu erfüllen. Es wird ein Sauerstoffabscheider 32 angewandt, wenn man mit Inertgas arbeitet, dessen Anreicherung mit Sauerstoff in einem kontinuierlichen Kreisprozeß vermieden werden soll. Mit Hilfe des Sauerstoffabscheiders 32 gelingt es, den Sauerstoffgehalt unter 50 ppm, vorzugsweise unter 20 ppm, zu halten.

Die bei 25 herrschende Gasgeschwindigkeit soll mindestens 0,9 m/sec (2,9 ft/sec), vorzugsweise 1 m/sec (3,2 ft/sec) betragen, um in Kolonne 15 eine ausreichende Fluidisierung zu erreichen. Das Trägergas mit mitgerissenen Oligomeren und Staub verläßt den Turm 16 bei 17 und wird in ein vertikales Rohr 23 geführt, worin die Feststoffe bis zur Schleuse 18 absinken. Die hierbei anfallenden Oligomeren und der Staub aus der Wirbelschicht werden über Leitung 19 bei 20 ausgetragen. Die Leitung 19 ist an eine Vakuumleitung 21 und eine Inertgasleitung 22 angeschlossen. Spuren von flüchtigem Äthylenglykol und anderen sehr niedermolekularen Substanzen gelangen über Leitung 23 in den Kondensator 60 und dann in das Sammelgefäß 61, von wo sie in den Prozeß rückgeführt werden können. Es ist wesentlich, daß die Staubeilchen abgeschieden werden, da diese oft zur Schädigung des Produktes führen.

Im allgemeinen soll der Wassergehalt des Polymers am Ausgang 12 des Trockners 9 etwa 0,05 bis 2 % betragen. In weiteren Trockenstufen muß also nur noch eine sehr geringe Feuchtigkeitsmenge aus dem Polymer entfernt werden. Dieser niedrige Wassergehalt beruht auf der Tatsache, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren die Berührungszeit zwischen den schmelzgesponnenem Polyester und dem Abschreckmedium so kurz ist, daß nur die oberste Schicht Wasser aufnehmen kann. Erfindungsgemäß soll die Gesamtzeit für das Schmelzspinnen, Beschneiden und Trocknen des Polyestergranulats weniger als 6 sec ausmachen.

Die Temperatur in der Wirbelschicht 15 einschließlich der Gaskammer 25 soll etwa 130 bis 190°C, vorzugsweise 150 bis 180°C, betragen; in diesem Intervall liegt auch die optimale Kristallisationstemperatur für Polyäthylenterephthalate. Die Kristallisation verläuft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb weniger Minuten, während sie bei den bekannten Verfahren mehrere Stunden erfordert. Diese rasche Kristallisation beruht auf der großen Wärmemenge, die das Polyestergranulat beim Eintritt in die Wirbelschicht, wo die Kristallisation stattfindet, noch enthält. Eine maximale Kristallisationsgeschwindigkeit erhält man, wenn die Temperatur und die Berührungszeit mit dem Abschreckmittel so geregelt wird, daß die durchschnittliche Temperatur des Granulats nicht unter 130°C fällt. Es ist daher außerordentlich wichtig, daß die zur Überführung des Granulats nach dem Abschrecken in das Fließbett verstreichende Zeit möglichst kurz gehalten wird, damit ein Zusammenfließen des Granulats vermieden wird. Wenn die Durchschnittstemperatur des Granulats unter 130°C absinkt, wie dies bisher stets der Fall war, dauert das Wiederaufwärmen und Kristallisieren des Materials mehrere Stunden.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit hängt weitgehend von der Temperatur ab. Aus Tabelle I gehen die für eine 60 %ige Kristallisation des Polyestergranulats (Durchschnittstemperatur etwa 130°C) benötigten Zeiten hervor, wenn die Temperatur des Trägergases von 130 bis 200°C variiert wird.

Tabelle I

<u>°C</u>	<u>min</u>
130	38
140	14,3
150	6,1
160	5,4
170	4,1
180	3,0
190	5,5
200	15,2

Aus der Tabelle ergibt sich, daß der bevorzugte Temperaturbereich für die Kristallisation zwischen 150 und 190°C liegt. Bei höheren und tieferen Temperaturen sind wesentlich längere Zeiten erforderlich. Übersteigt die Kristallisationstemperatur 190°C, dann hat das Granulat außerdem die Tendenz aneinanderzukleben oder zusammenzufließen, auch wenn während der Kristallisation für eine kontinuierliche Bewegung gesorgt wird. Die Ergebnisse der Tabelle I wurden für das Diagramm der Fig. 2 verwertet.

Sobald die Kristallisation im Turm 16 bzw. der Wirbelschicht 15 erfolgte, wird kristallisiertes Granulat über das Mittelrohr 6 und die Austragsvorrichtung 36 mit Schleuse 39

ausgetragen und gelangt in den Turm 47 zur Trocknung und/oder Polymerisation im festen Zustand. Ein Auffanggefäß 40 dient zum Sammeln von Material für das neuerliche Beschicken des Kristallisationsturms oder zum Anfahren der Vorrichtung nach Produktionsänderung oder Stillstand. Das Granulat wird nun weiter getrocknet, wobei Feuchtigkeit und Glykol abgetrieben werden. Zur Erhöhung des Molekulargewichts kann auch eine Polymerisation in festem Zustand erfolgen, je nach der Temperatur des Heizgases und dessen Volumen. Soll eine Feststoff-Polymerisation erfolgen, so ist es zweckmäßig, ein inertes Gas, wie Stickstoff oder Kohlendioxid, zu verwenden. Im allgemeinen können Verbrennungsgase, die etwa 85 % Stickstoff, 12 % Kohlendioxid und 1 bis 2 % Wasserstoff sowie geringe Anteile an Methan und Kohlenmonoxid enthalten, angewandt werden, wobei ein oxydativer Abbau des Polymeren verhindert wird. Bei einem solchen Abbau stellt man einen höheren Anteil an Bruch- und Schadensstellen in den Spinnfäden fest.

Das Trockenmedium, z.B. Inertgas oder Luft, wird über Leitung 42 mit Hilfe des Gebläses 30 dem Wärmeaustauscher 43 zugeführt, worin es vor Eintritt in den Boden 45 des Turms 47 über die Bodenkammer 46 auf eine Temperatur zwischen 160 und 212°C erwärmt wird. Bei Temperaturen über 212°C besteht die Gefahr, daß das Polyestergranulat klebrig wird. Die <sup>Gas-</sup>Geschwindigkeit im Turm 47 liegt unterhalb der Geschwindigkeit, die für eine Fluidisierung nötig wäre. Das Gas strömt daher durch eine Schüttung von Polyestergranulat mit einer Geschwindigkeit von unter 0,61 m/sec (2,1 ft/sec) und verläßt den Turm über die Kammer 51, aus welcher das Gas in den Kondensator 60 mit Sammelgefäß 61 zur Abscheidung der flüchtigen Bestandteile rückgeführt werden kann. Nach Abscheidung von Glykol und Oligomeren im Kondensator 60 gelangt das Gas in das Umlaufsystem.

. Am oberen Ende des Turms 47 ist ein Standanzeiger 50 für die Einstellung der Verweilzeit des Polymeren in diesem Turm vorgesehen. Die Zellschleuse 58 wird durch diesen Standanzeiger betätigt, um Material entsprechend der Zulaufgeschwindigkeit auszutragen. Das Auffanggefäß 51a dient zur Materialaufnahme bei Stilllegung bzw. Produktionsumstellung. Nach Erreichung des gewünschten Molekulargewichts bzw. der gewünschten Reinheit gelangt das Granulat in den Mischer 55, wo es vor Einspeisung in das nicht gezeigte Spinnsystem gut durchgemischt wird. Die hierbei verwendete Trockenvorrichtung ist in der USA-Patentschrift 3 266 156 ausführlich beschrieben.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiele 1 bis 6

Im allgemeinen steigt das Molekulargewicht des Polyesters mit steigender Trockentemperatur und der Geschwindigkeit des Inertgases. Aus Tabelle II (Beispiele 1 bis 6) ist zu entnehmen, daß bis etwa 210°C eine Zunahme des Molekulargewichts und ein Ansteigen des Schmelzpunktes erfolgt.

#### Tabelle II



TABELLE II

Beispiel:	1	2	3	4	5	6	6a
Anfangsviskosität	0,6	0,8	1,0	0,8	0,6	0,8	0,6
Fp. °C	252	258	262	258	254	258	258
Mol-Gew.	14 254	22 160	28 100	22 160	14 254	22 160	14 254
Gas-Eintrittstemp. im Trockner °C	160	180	190	200	210	220	200
Gas-Strömungszeit s	24	12	8	6	6	4	10
Viskosität nach Polymerisation	0,68	0,88	1,2	1,0	0,75	0,88	0,6
Gasgeschwindigkeit m/sek (ft/sek)	(1,5)	(1,5)	(1,8)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	0
	0,45	0,45	5,4	6,0	6,0	6,0	0
Mol-Gew. nach Polymerisation	17 800	25 000	32 700	28 100	23 200	26 000	14 254
Mol-Gew.-Zunahme je h	4 300	2 300	4 600	6 000	8 950	3 800	0
Fp. nach Reinigung °C	254	261	266	263	258	258	258
Mol-Gew.-Zunahme je h	180	192	580	1 000	1 500	800	0

1905677

Bei Beispiel 6 war eine ungewöhnliche Tendenz zum Verkleben zu beobachten. Auch wurde kein Ansteigen des Schmelzpunktes festgestellt. Es scheint also offensichtlich zu einem Abbau gekommen zu sein.

Bei Beispiel 6a wurde keine Gasströmung, sondern ein Heizmantel angewandt.

Die stündliche Molekulargewichtszunahme als Funktion der Temperatur ergibt sich aus Fig. 3. Es herrschte eine konstante Gasströmung mit einer Geschwindigkeit von 0,6 m/sec. Es sei darauf hingewiesen, daß das Molekulargewicht ab 180°C sehr schnell ansteigt, was bis etwa 210°C anhält, wo dann wieder ein sehr schneller Abfall der Geschwindigkeit zu beobachten ist. Es sei auch darauf hingewiesen, daß in Abwesenheit von ausreichendem Inertgas oder bei einem unzureichenden Partialdruck kein Ansteigen des Molekulargewichts festzustellen ist.

#### Beispiele 7 bis 10

In Tabelle III sind die Bedingungen, Eigenschaften und Dimensionen der Vorrichtung für Beispiel 7 bis 10 zusammengefaßt. Als Polymer wurde Polyäthylenterephthalat untersucht. Es herrschte jeweils eine Gasgeschwindigkeit von 0,87 m/sec. Die Verweilzeit des Granulats zwischen Spindüse und Kristallisatorkammer betrug 4 bzw. 3 sec.

#### Tabelle III

Tabelle III

Beispiel Nr.	7	8	9	10
zugeführte Polymer- schmelze in kg/h	1810	1810	4540	4540
Viskosität OCP	0,72	0,72	0,68	0,75
Gas, m <sup>3</sup> /min *	4,0	4,0	6,23	6,23
Kristallisator Temperaturen in °C	180	180	178	178
prozentuale Kristall- nität je Minute Ver- weilzeit	4 min/80 %	4 min/80 %	3 min/60 %	3 min/60 %
Trockentemp. in °C	160	200	200	210
Trockenzeit in Std.	4	8	6	8
Polymerisation in festem Zustand	keine	ja	ja	ja
Spinneigenschaften	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
DTA Schmelzpunkt vor dem Trocknen in °C	260	260	260	258
DTA Schmelzpunkt nach dem Trocknen in °C	260	264	264	261
OCP-Viskosität nach dem Trocknen	0,72	0,95	0,86	1,32
Molekulargewichts- anstieg je Std.	-	1,000	1,000	1,500

1905677  
A-35 812

- 18 -

Fortsetzung Tabelle III

Beispiel Nr.	7	8	9	10
mittleres Molekulargewicht beim Start	21,000	18,000	18,000	22,000
mittleres Molekulargewicht beim Austritt aus dem Trockenturm	21,000	26,800	24,000	34,400

\* Oberflächengeschwindigkeit des Gases - 0,88 m/sec

Die Verweilzeit zwischen Spinndüse 5 bzw. 44 und Kristallisationskammer beträgt 4 sec bei Beisp. 7 und 8; 3 sec. bei Beisp. 9 und 10.

909841/1636

Die erfindungsgemäß im festen Zustand polymerisierten Proben zeigten beim Verspinnen zu Chemiefasern außerordentlich wenig Fehlerscheinungen. Die verbesserten Eigenschaften sind möglicherweise der Entfernung von niedermolekularem Polyester zuzuschreiben. Die erfindungsgemäß kristallisierten Polyester eignen sich also ganz besonders für die Herstellung von Chemiefasern.

Bei dem in den Beispielen 7 bis 10 verwendeten Kristallisationsator handelte es sich um Türme mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 33:3 (Beisp. 7 und 8) bzw. 40:4 (Beisp. 9 und 10). Beträgt die Höhe weniger als das Fünffache des Durchmessers, dann kann es zu einem Durchblasen kommen, so daß mit Schwierigkeiten durch Verstopfen der Umleitungen und mit schlechter Kristallinität des Polyesters zu rechnen hat. Verwendet man Abzugsrohre von weniger als 76 mm Durchmesser, so kann es zu einer Brückenbildung oder zu Verstopfungen durch das auszutragende Polyestergranulat kommen. Im Turm 47 zum Trocknen bzw. zur Polymerisation im festen Zustand betrug das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser 40:5, 40:5, 72:10 bzw. 72:10. Hat der Turm 47 eine Höhe von weniger als dem Sechsfachen seines Durchmessers, so treten Ungleichmäßigkeiten auf, die zu merklichen Beeinträchtigungen des Spinnvorganges führen können und sich in Ausschuß bei dem Fertigprodukt auswirken. Die Pellets weisen dann ungleichmäßige Feuchtigkeitwerte und unterschiedliche Schmelzviskosität auf.

Die Querschnittsfläche des Trockenturms war etwa 2,8mal größer als diejenige des Kristallisators bei den Beispielen 7 und 8 und 6,3mal größer bei den Beispielen 9 und 10. Beträgt die Querschnittsfläche des Kristallisators weniger als 2,0, so wird das Verfahren aufgrund der erhöhten Herstellungskosten und der auftretenden mechanischen Probleme unwirtschaftlich.

#### Patentansprüche

8647

909841/1636

DR. ING. F. WUESTHOFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. E. V. PECHMANN  
DR. ING. D. BEHRENS  
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90 1905677  
SCHWEIGERSTRASSE 2  
TELEFON 220651  
TELEGRAMMADRESSE:  
PROTEKTPATENT MÜNCHEN

21

1A-35 812

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1.) Verfahren zum Kristallisieren und Trocknen von kristallisierbaren Polyestern, bei welchen die Kristallisations-Aktivierungstemperatur mindestens  $50^{\circ}\text{C}$  oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur liegt, dadurch gekennzeichnet, daß man den unter Druck aus einer Düsenplatte austretenden Polyester bei einer Temperatur zwischen  $15$  und  $70^{\circ}\text{C}$  nicht länger als 3 sec mit einem Abschreckmedium, das ein oberflächliches Abschrecken bewirkt, in Berührung bringt, den an der Oberfläche abgeschreckten Polyester zu Pellets oder einem Granulat zerkleinert und das Abschreckmedium rasch von den Pellets oder dem Granulat abtrennt, derart, daß die Durchschnittstemperatur der Pellets oder des Granulats vor dem Eintritt in eine Wirbelschichtzone, in der die Kristallisation stattfindet, oberhalb  $130^{\circ}\text{C}$  gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das unter Druck aus der Düsenplatte austretende geschmolzene Polymerextrudat mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, die eine Wärmekapazität von mindestens  $0,6 \text{ cal/g/}^{\circ}\text{C}$  aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelschicht mit Hilfe eines erhitzten gasförmigen Mediums gebildet wird, das sich mit einer Oberflächengeschwindigkeit von mindestens  $0,7 \text{ m/sec}$  bewegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Medium auf 130 bis 190°C erhitzt ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Pellets bzw. des Granulats innerhalb der Wirbelschichtzone 2 bis 30 Minuten beträgt, wobei eine Kristallinität von mindestens 50 % erhalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas mit einer Temperatur von 150 bis 180°C in die Kristallisationszone eintritt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets bzw. das Granulat, nachdem die Kristallisation eingetreten ist, kontinuierlich aus der Wirbelschichtzone in einen Trockenturm überführt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets bzw. das Granulat getrocknet und gleichzeitig im festen Zustand polymerisiert werden, indem man ein Inertgas mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 0,15 bis 0,61 m/sec, das auf eine Temperatur von 180 bis 212°C erhitzt ist, hindurchleitet, bis eine Intrinsicviskosität zwischen 0,7 und 1,3 dl/g erreicht ist.
9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8, gekennzeichnet durch ein senkrecht angeordnetes Kristallisationsgefäß (16) mit einer an seinem oberen Teil angeordneten Zufuhröffnung (14) zur Ein-

führung der Polyesterpellets und einer in seinem unteren Teil angeordneten Kammer (25) zur Einführung eines erhitzten Gases mit einer Geschwindigkeit, die zum Aufbau einer Wirbelschicht in dem Gefäß ausreicht, wobei die Höhe des Kristallisationsgefäßes mindestens das Fünffache seines Durchmessers beträgt und in seiner Mitte ein Überlaufrohr (6) zur Abführung von kristallisiertem Polyester angeordnet ist, dessen Innendurchmesser mindestens 7,6 cm beträgt.

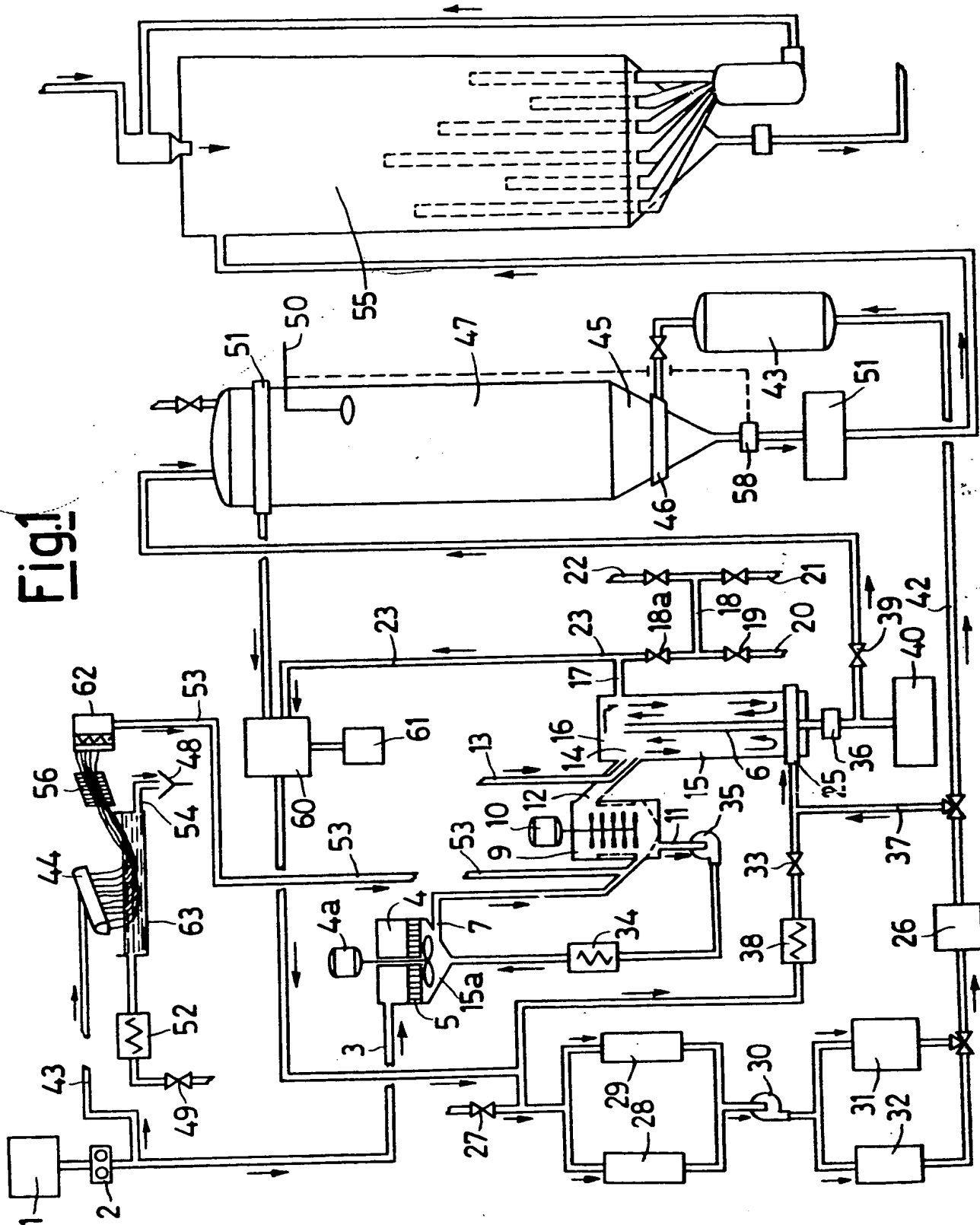
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, g e k e n n z e i c h - n e t durch eine die kristallisierten Polyester aus dem Kristallisationsgefäß aufnehmende Trockenkolonne (47), deren Querschnitt mindestens 2mal so groß ist wie derjenige des Kristallisationsgefäßes und an welcher Einrichtungen (42, 43, 45) zur kontinuierlichen Förderung eines erhitzten Gases durch die Kolonne angeordnet sind.

8647

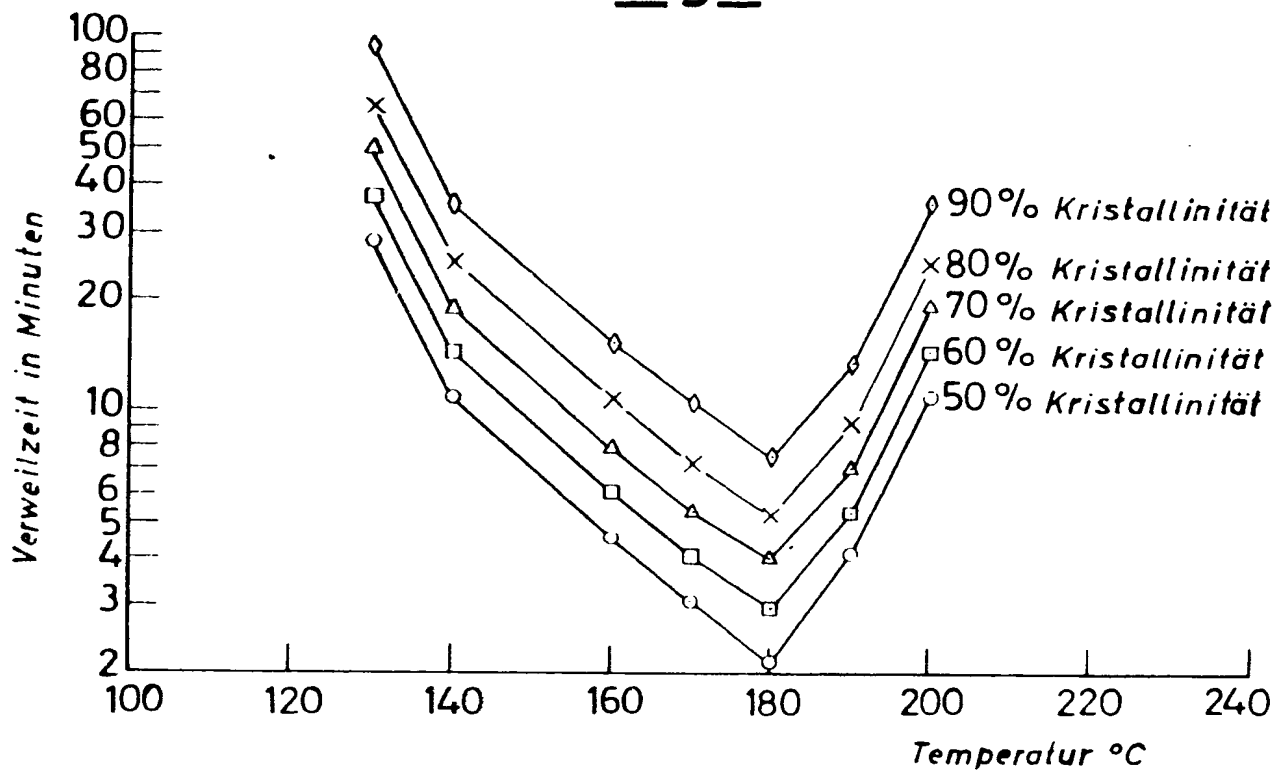
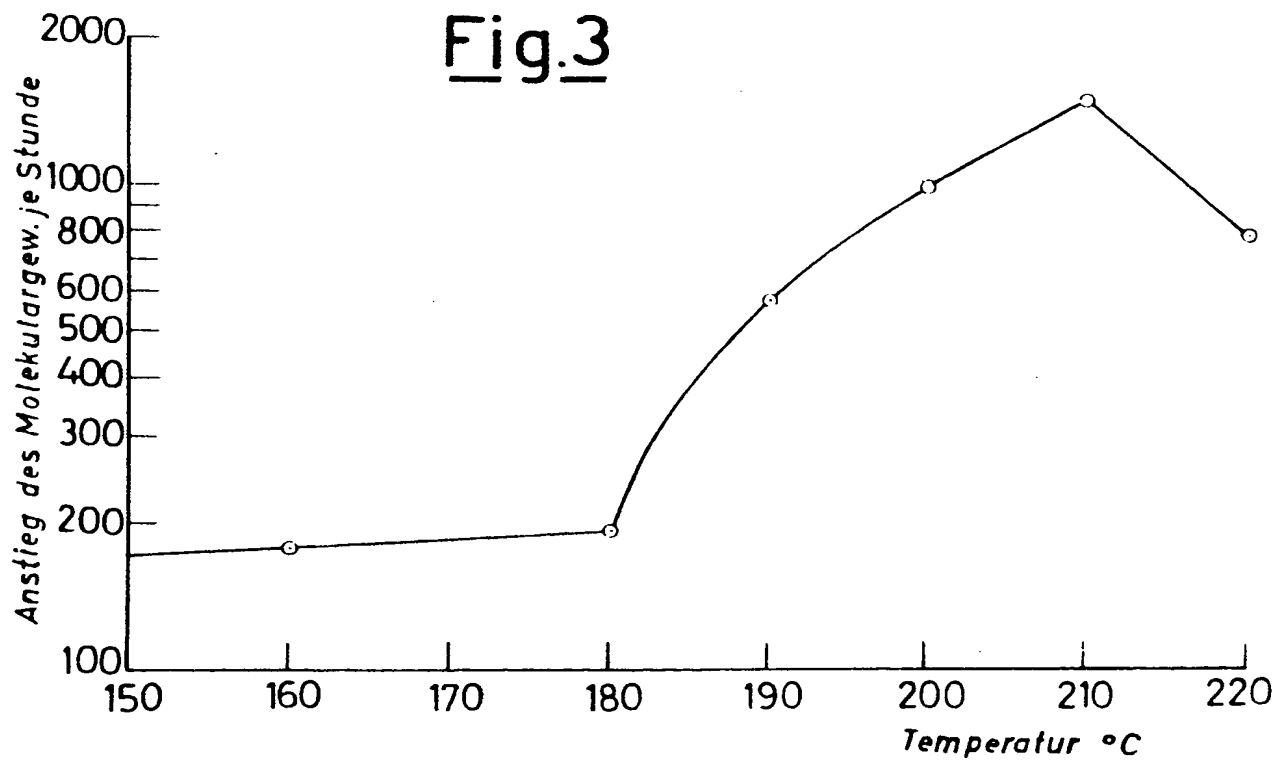
909841/1636



25



909841/1636

Fig.2Fig.3

909841/1636